

010218294 **Image available**

WPI Acc No: 1995-119548/ 199516

XRAM Acc No: C95-055054

XRPX Acc No: N95-094042

Photopolymerisable compsn. usable with low energy light source - contains ethylenic unsatd. cpd. which is non-gaseous at normal temp., with photoinitiator and sensitiser

Patent Assignee: TOYOCO KK (TOYM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7043896	A	19950214	JP 93186338	A	19930728	199516 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93186338 A 19930728

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7043896	A	8	G03F-007/004	

Abstract (Basic): JP 7043896 A

Photopolymerisable compsn. contains ethylene unsatd. cpd(s). which is/are non-gaseous at normal temp., photoinitiator and sensitiser. The sensitiser contains a new cpd. of formula (I).

In formula (I), R1, R2, R3, R6, R7 = H, alkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, haloalkyl, alkoxy, alkoxyalkoxy, alkylcarboxy, alkoxy carbonyl, cyano, halo, each can be bonded and form a ring; R4, R5 = H or alkyl; Z is gp. of formula -COOH or -Si((R9)(R10)(R11)); R9, R10, R11 = alkyl; n = 0 or 1; X = O, S, NR12 (R12 = H or alkyl); Y = H, alkyl carbonyl, alkoxy carbonyl, aryl, aryl carbonyl, aryloxy carbonyl, alkoxy carbonyl- alkyl carbonyl, alkoxy carbonyl- alkoxy carbonyl, cyano or heterocycle.

In an example, photosensitive layer coating liq. and protecting layer were coated on an aluminium base plate.

ADVANTAGE - Low energy exposing light source is used and a series of photographic processing are provided.

Dwg.0/0

Title Terms: PHOTOPOLYMERISE; COMPOSITION; LOW; ENERGY; LIGHT; SOURCE; CONTAIN; ETHYLENIC; UNSATURATED; COMPOUND; NON; GAS; NORMAL; TEMPERATURE; PHOTOINITIATOR; SENSITIVE

Derwent Class: A89; E13; G06; L03; P84

International Patent Class (Main): G03F-007/004

International Patent Class (Additional): G03F-007/027; G03F-007/028;

G03F-007/038; H01L-021/027

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A09; A12-L02C; E05-E01; E06-A01; E06-B01;

E06-D02; E06-H; G06-F03B; G06-F03D; L03-H04E2; L04-C05

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B614 B720 B744 B831 D010 D012 D013 D014 D015 D019 D020 D022 D023
D024 D025 D029 D040 D120 D199 D320 D622 D711 E600 F010 F021 G010
G020 G021 G040 G100 G221 H102 H103 H141 H142 H211 H401 H402 H403
H404 H405 H481 H482 H483 H484 H521 H541 H542 H543 H581 H582 H583
H584 H600 H608 H609 H621 H641 H642 H643 H681 H682 H683 H684 H685
H686 H689 H721 J011 J012 J013 J014 J171 J172 J211 J212 J221 J231
J232 J241 J242 J271 J272 J341 J5 J521 J522 J581 J582 J583 K130 K820
K850 L110 L142 L143 L199 L462 L640 L660 L699 L9 L941 L942 L943 L999
M113 M115 M116 M123 M125 M126 M131 M136 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240
M250 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315
M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M349
M353 M361 M362 M373 M381 M382 M383 M391 M392 M393 M411 M412 M511
M512 M520 M521 M530 M531 M540 M710 M781 M903 M904 Q140 Q343 Q454
R043 9516-D5701-N 9516-D5701-U

02 B614 B720 B744 B831 D010 D011 D012 D013 D014 D015 D019 D020 D021
D022 D040 D049 D120 D711 E250 E520 E600 E820 F010 F021 G010 G020
G021 G040 G100 G221 H102 H103 H141 H142 H181 H201 H211 H401 H402
H481 H482 H521 H581 H582 H600 H608 H609 H621 H681 H682 H683 H684
H685 H686 H689 H721 J011 J012 J013 J014 J171 J172 J211 J212 J221

J271 J272 J341 J5 J521 J522 J581 J582 K130 K820 K850 L110 L142 L199
L462 L640 L660 L699 L9 L941 L942 L943 L999 M113 M115 M116 M123 M125
M126 M131 M136 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M272 M273 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331
M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M349 M353 M361 M362 M373 M381
M382 M383 M391 M392 M411 M412 M511 M512 M520 M521 M530 M531 M540
M710 M781 M903 M904 Q140 Q343 Q454 R043 9516-D5702-N 9516-D5702-U
03504

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; G0022-R D01 D51 D53 G0817-R D54 G0975-R D55; L9999 L2573 L2506
; L9999 L2528 L2506; K9847-R K9790; H0000; H0011-R
002 017; N9999 N7158 N7034 N7023; K9552 K9483; K9698 K9676; Q9999
Q7114-R; ND02; ND01; Q9999 Q8708 Q8606
003 017; D01 D11 D10 D50 D60 F36 F35; C999 C293; C999 C077 C000
004 017; D01 D11 D10 D12 D13-R D18-R D24 D22 D32 D41 D42 D43 D54 D51
D57 D60 D63 D69 F12 F08 F07 F26-R F34 F35-R F41 F43 F71 F76 F86 Si
4A O- 6A S- 7A-R F05; C999 C077 C000

Ring Index Numbers: 03504

Generic Compound Numbers: 9516-D5701-N; 9516-D5701-U; 9516-D5702-N;
9516-D5702-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-43896

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3		
	7/00	5 0 1	7124-2H	
	7/027	5 0 2		
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		審査請求	未請求	請求項の数1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-186338

(22) 出願日 平成5年(1993)7月28日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 小木 浩二

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 今橋 ▲聡▼

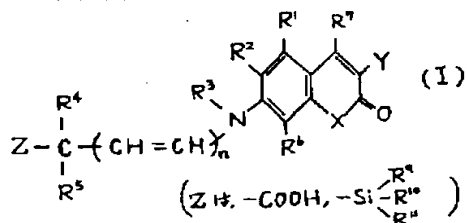
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

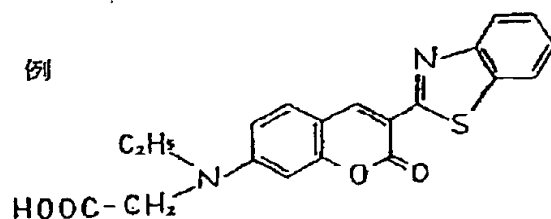
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 可視光の領域まで高感度な新規な光重合性組成物を提供する。

【構成】 下記 (I) 式で示される増感剤を含有してなる光重合性組成物。



例

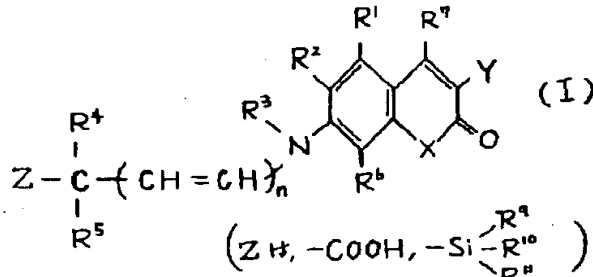


【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物、光開始剤および増感剤を含有してなる光重合性組成物において、増感剤として、下記一般*

*式(I)化1で示される新規な化合物を含有することを特徴とした光重合性組成物。

【化1】



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 は水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲンアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルキルカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を示し、お互いに結合して環を形成してもよい。 R^4 、 R^5 は水素原子又はアルキル基を示し、 R^2 、 R^6 と結合してもよい。 n は0又は1であり、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はアルキル基を示す。 X は O 、 S 、 NR^{12} (R^{12} は水素原子又はアルキル基)を示し、 Y は水素原子、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、シアノ基、無置換又は置換されたベンズイミダゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンズオキサゾール基などの複素環基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は可視光の領域にまで感度を有する新規な光重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】光重合性組成物は多数の用途に広く利用されており、例えば印刷、複写、レジスト形成その他に商業的に利用されている。これらの組成物は一般にエチレン性不飽和化合物またはその他のタイプの重合性化合物、光開始剤または光開始剤系そして好ましくは溶媒可溶性または水性またはアルカリ可溶性有機重合体結合剤化合物を含有している。ところが、これらの多くの既知の有用な光重合性組成物は、使用されている開始剤がスペクトルの紫外領域以外では活性化されないものが多いため、その応用範囲が限定されているのが現状である。また光源として紫外線ではなく可視光線を用いたり、

アルゴンイオンレーザーなどの可視領域に大きな発振強度を有するレーザーで走査露光することが画像形成技術として要求されている。そのために可視光線に対して高い感度を有する光重合性材料が要望され、可視光に対して高感度な光開始剤の開発が望まれている。そこで高感度を有する光開始剤として、特開昭54-155292号公報にはヘキサアリアルビスイミダゾールを含む系、特開昭58-15503号公報には活性ハロゲン化合物と3-ケト置換クマリン化合物の系、特開昭56-4604号公報には3-ケト置換クマリンとN-フェニルグリシンの系、特開昭61-97650号公報には3-置換クマリンとキナゾリノン誘導体との組合せ、特開昭61-123603号公報にはヘキサアリアルビスイミダゾールと3-ケト置換クマリンとの組合せの光開始剤系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記の光開始剤系では感度が不十分であり、より低出力のレーザーで高速度で走査露光するためには、さらに高感度な光開始剤系を見出すことが必要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は以上の課題を解決すべく、つまり、光重合性組成物の可視光に対する感度を向上させる目的で、光開始剤系について鋭意、研究、努力した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、少なくとも一種の常温で非ガス状のエチレン性不飽和化合物、光開始剤および増感剤を含有してなる光重合性組成物において、増感剤として、下記一般式(I)化2で示される新規な化合物を含有することを特徴とした光重合性組成物である。

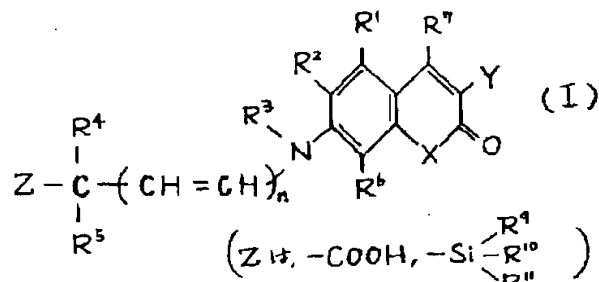
【0005】

【化2】

(3)

3

4



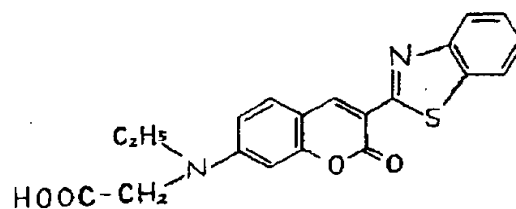
(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 は水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲンアルキル基、アルコキシ基、アルコシアルコキシ基、アルキルカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を示し、お互いに結合して環を形成してもよい。 R^4 、 R^5 は水素原子又はアルキル基を示し、 R^2 、 R^{16} と結合してもよい。 n は0又は1であり、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はアルキル基を示す。 X は O 、 S 、 NR^{12} (R^{12} は水素原子又はアルキル基)を示し、 Y は水素原子、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリアル基、アリアルカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキルカルボニル基、アルコキシカルボニルアルコキシカルボニル基、シアノ基、無置換又は置換されたベンズイミダゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンズオキサゾール基などの複素環基を示す。)

【0006】本発明において使用されるエチレン性不飽和化合物は、遊離ラジカルで開始される連鎖成長付加反応に適した単量体であり、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。本発明に使用される光開始剤は、特に限定するものではないが、 α -カルボニル化合物、アシロインエーテル、芳香族アシロイン化合物、多核キノン、ヘキサアリアルビスイミダゾール、トリハロメチル-S-トリアジン、アクリジン、フェナジン、また、トリフェニルスルホニウム塩やジアリアルヨードニウム塩などのオニウム塩、チタノセン、鉄アレン錯体、過酸化物などが含まれる。その使用量は、光重合性層の全組成物の0.2~20重量%より好ましくは、1~10重量%の範囲である。本発明に使用される増感剤は、前記一般式(I)で表され、化学線吸収して、光開始剤に対して電子供与体として働き、電子移動後、カチオンラジカルとなると考えられる。しかし、本化合物のカチオンラジカルは不安定なために分解し、炭酸ガスやシリルカチオンを遊離して自らはラジカルに変化すると推測され、そのためラジカル生成の効率が向上し、光重合性組成物の感度が増加すると考えられる。好ましい増感剤

の具体例を以下に示す。

【0007】

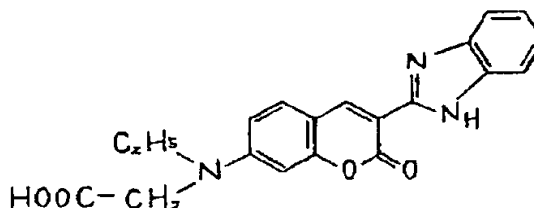
【化3】



(実施例でのD-1)

【0008】

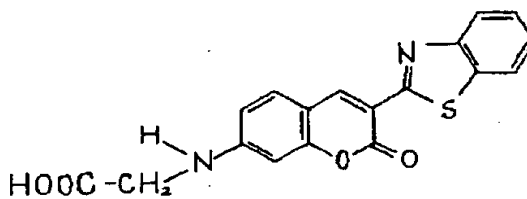
【化4】



(実施例でのD-2)

【0009】

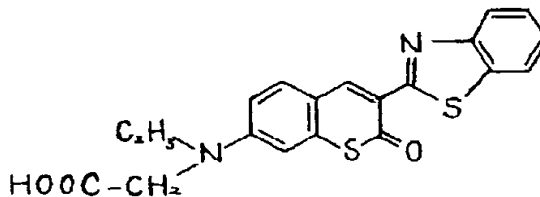
【化5】



(実施例でのD-3)

【0010】

【化6】



(実施例でのD-4)

【0011】

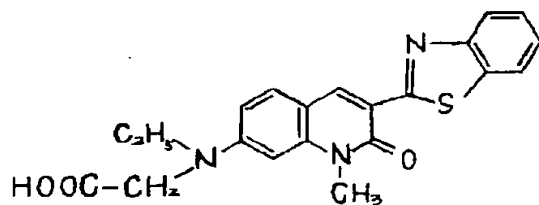
【化7】

(4)

特開平7-43896

5

6

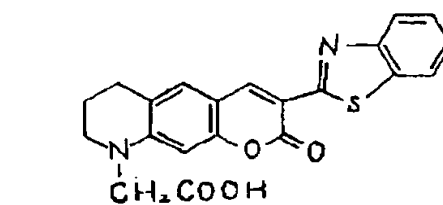


(実施例でのD-5)

【0012】

【化8】

*

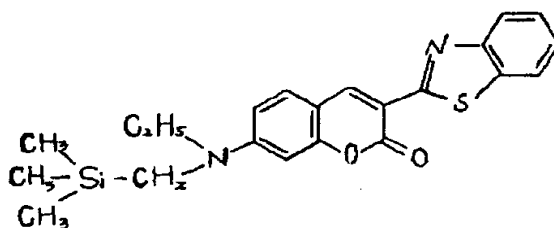


(実施例でのD-6)

【0013】

【化9】

* 10



(実施例でのD-7)

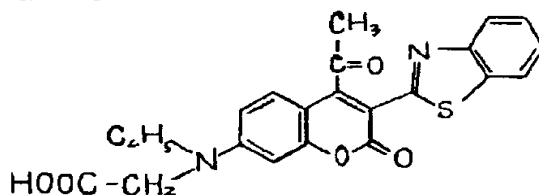
【0014】

【化10】

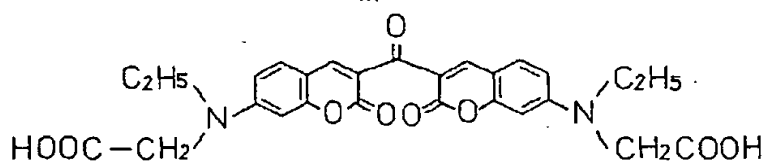
※ (実施例でのD-8)

【0015】

20 【化11】



※



(実施例でのD-9)

【0016】

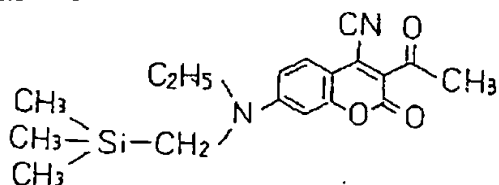
【化12】

(実施例でのD-10)

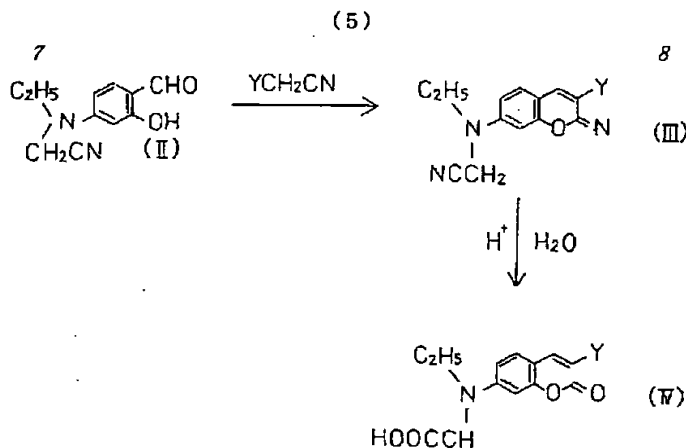
本発明の増感剤は、新規化合物であるが、例えば化13に示した反応経路で製造することができる。

【0017】

【化13】



40



原料であるN置換アミノサクチルアルデヒド (II) とシアノメチル置換体をジメチルホルムアミドのような極性溶媒中で、ピペリジンのような塩基の存在下で反応させ、これを希塩酸でリフラックスすると化合物 (IV) が得られる。本発明組成物中には好ましくは熱可塑性高分子量有機重合体結合剤を存在させてもよい。重合体結合剤タイプとしては (i) テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸およびヘキサヒドロテレフタル酸に基づくポリエステル、(ii) ポリアミド、(iii) ビニリデンクロリド共重合体、(iv) エチレン/ビニルアセテート共重合体、(v) セルロースエーテル、(vi) ポリエチレン、(vii) 合成ゴム、(viii) セルロースエステル、(ix) ポリビニルアセテート/アクリレートおよびポリビニルアセテート/メタクリレート共重合体を含むポリビニルエステル、(x) ポリアクリレートおよびポリ α -アルキルアクリレートエステル例えばポリメチルアクリレートおよびポリエチルメタクリレート、(xi) 4,000 ~ 4,000,000 の重量平均分子量を有する高分子量エチレンオキシド重合体 (ポリエチレングリコール)、(xii) ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、(xiii) ポリビニルアセタール、(xiv) ポリホルムアルデヒド、(xv) ポリウレタン、(xvi) ポリカーボネートおよび (xvii) ポリスチレンが挙げられる。

【0018】本発明組成物において、特に好ましい重合体結合剤としては、未露光光重合性コーティングが例えばアルカリ性溶液である主として水性の溶液には可溶性であるが、活性線放射の露光後は比較的それに不溶性となるような重合体結合剤が好ましい。典型的にはこれらの要求を満足させる重合体はカルボキシル化重合体、例えば遊離カルボン酸基含有ビニル付加重合体である。メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などがある。また側鎖にカルボキシル基を有するセルロースや、水酸基を側鎖に含有する重合体に環状酸無水物を付加させた物などがある。結合剤は、0 ~ 80重量%、好ましくは、30 ~ 70重量%である。

【0019】更に、その他に光重合性組成物を製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化

物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、ジ-tert-ブチルカタコール、ベンゾキノン、2-メルカプトベンズイミダゾール、N-ニトロフェニルヒドロキシアミン第一セリウムなどが挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物に対して、0.01 ~ 5重量%が好ましい。また必要に応じて、不活性添加物、例えば非重合性可塑性剤、染料、顔料および充填剤などは光重合性を著しく阻害しない程度に配合してもよい。

【0020】本発明において、光重合性組成物の厚みは0.01 ~ 250 μm であり、好ましくは0 ~ 50 μm である。望ましい厚みは用途により決められる。本発明に使用される支持体にすべての天然または合成支持体、好ましくは可撓性または剛性のフィルムまたはシートの形で存在し得るものを含む。例えば素材は金属シートまたは箔、合成有機樹脂のシートまたはフィルム、セルロース紙、ファイバーボードその他またはこれらの物質の2種またはそれ以上のものの複合体でありうる。特定の素材としてはアリミナブラストアルミニウム、アノード処理アルミニウム、アルミブラストポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、静電放電処理ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールをコーティングした紙、交叉結合ポリエステルコーティング紙、ナイロン、ガラス、セルロースアセテートフィルムその他が挙げられる。特定の素材は一般に関連する適用目的により決定される。例えば印刷回路が製造される場合には、素材はファイバーボード上に銅をコーティングしたプレートでありうる。平版印刷プレートの製造においては、素材はアノード処理アルミニウムでありうる。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、ここに部および%は重量基準である。

実施例1

ブラシ研磨した厚さ0.24mmのアルミニウム板を5%水酸化ナトリウムに30℃ 1分浸漬した後、水洗後硝酸で中和

洗浄し水洗した。これを10%硫酸中で電流密度3 A/d m^2 で3 g/ m^2 の厚さになるように陽極酸化処理した。その後、70℃2%3号水ガラスに1分間浸漬後、水洗乾燥してアルミ基板を得た。

*

(感光層塗工液組成)

ポリ (メタクリル酸メチル/メタクリル酸)	52部
85/15モル比 分子量 8万	
テトラエチレングリコールジアクリレート	40部
2,2'-(0-メチレン)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール	5部
増感剤 (表1に示す)	3部
メタノール	200部
酢酸エチル	80部
クロロホルム	120部

次に下記組成の保護層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて ※試験片を得た。
100℃1分間乾燥し、1 g/ m^2 の厚さの保護層を設けて※

(保護層塗工液組成)

ポリビニルアルコール	100部
(完全ケン化、重合度 500)	
ノニオン系界面活性剤	1部
(ノイゲンEA150 第一工業製薬)	
水	900部

上記試験片上にネガフィルムとして21√(2) ステップタプレット (大日本スクリーン社製グレーフィルムスケール) を重ねて、キセノンランプ (ウシオ電気社製 UXL-500 D-0) に東芝社製干渉フィルター KL-49と同色ガラスフィルター Y-45 を組み合わせた光源 (490nm) で15 cmの距離から2分間露光した後、30℃、ネガ型PS版用現像液 (富士写真フィルム DN-3C) 1:1希釈液に20秒間浸漬し、水洗して未硬化部分を除去し乾燥した後、

*【0022】次に下記組成の感光層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて100℃1分間乾燥し、厚さ2.0 g/ m^2 の塗膜を得た。

21√(2) ステップタプレットの完全硬化のステップ段数を調べ、それを表1に示した。表1より明らかのように、本発明に基づくサンプル(1~7)は従来知られている増感剤を配合したサンプル(8~10)に比べて490nmの光に対して高感度であることが判る。

【0023】

【表1】

サンプル	増感剤	ステップ段数
1	D-1	9
2	D-2	8
3	D-3	9
4	D-4	9
5	D-7	9
6	D-8	9
7	D-9	9
8	3-(ベンゾイミダゾ-2-イル)-7- ジエチルミ/ クマリン	6
9	3-(ベンゾイミダゾ-2-イル)-7- ジエチルミ/ クマリン	7
10	3-(ベンゾイミダゾ-2-イル)-4- イソプロピルカルボニル-7- ジエチルミ/ クマリン	7

実施例1に記載されたアルミ基板の上に下記組成の感光 *膜を得た。
 層塗工液を塗布し、熱風乾燥して、厚さ1.8 g/m²の塗*

(感光層塗工液組成物)

ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル 酸/メタクリル酸n-ヘキシル)	50部
モル比 65/15/20	
テトラエチレングリコールジメタクリレート	40部
(η ⁶ -シクロヘクジエニル)(η ⁶ -トリフェニル)鉄(II)キナロキサフェート	5部
増感剤(表2に示す)	3部
メチルエチルケトン	150部
ジメチルホルムアミド	150部

次に実施例1と同じ保護層塗工液を塗布し、熱風乾燥機にて100℃1分間乾燥し、1.2 g/m²の厚さの保護層を設けて試験片を得た。上記試験片を実施例1と同じように露光、現像して、完全硬化のステップ段数を調べ、そ

れを表2に示した。実施例1と同様に本発明に基づくサンプルは高感度であることが判る。

【0024】

【表2】

サンプル	増感剤	ステップ段数
11	D-1	12
12	D-2	11
13	D-3	12
14	D-4	12
15	D-7	12
16	D-8	12
17	D-9	12
18	3-(ベンズイミダゾ-2-イル)-7- ジエチルアミノ クマリン	9
19	3-(ベンズイミダゾ-2-イル)-7- ジエチルアミノ クマリン	10
20	3-(ベンズイミダゾ-2-イル)-4- イソプロポキシカルボニル-7- ジエチルアミノ クマリン	10

【0025】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物は可視光に対して高感度を示すため、低いエネルギーの露光光源を使用することができ、与えられた時間内に多数の原版を露光

および現像できる。また露光光源を原版より遠ざけることができるため、その光線が平行化され、例えば網点画像を形成する場合、垂直の側部を有するシャープな網点を形成することができるなど種々の利点を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 3 F 7/038

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所